

AC

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06184340 A**

(43) Date of publication of application: **05.07.94**

(51) Int. Cl.

C08J 9/02
C08G 18/00
/(C08G 18/00 , C08G101:00)
C08L 75:04

(21) Application number: **04301580**

(22) Date of filing: **15.10.92**

(71) Applicant: **TOHO CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **YANAGIYA MASAHIRO**
SASAKI SUSUMU

(54) PRODUCTION OF RIGID URETHANE FOAM

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a practical rigid urethane foam excellent in heat stability at low normal and high temperatures by performing water foaming without using any chlorofluorocarbon blowing agent.

CONSTITUTION: This rigid urethane foam is produced by reacting a diisocyanate compound with a polyol using water alone as a blowing agent without using any

fluorocarbon as a blowing agent in the presence of a catalyst, a foam stabilizer and a viscosity-reducing agent. The foam thus prepared is excellent in compressive strength, bonding strength and dimensional stability at low to high temperatures, does not cause environmental disruption due to chlorofluorocarbon, and has physical properties and performance equivalent to those of the conventional foam.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-184340

(43)公開日 平成6年(1994)7月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 J 9/02	C F F	9268-4F		
C 0 8 G 18/00	N G S	8620-4J		
// (C 0 8 G 18/00 101:00)				
C 0 8 L 75:04				

審査請求 未請求 請求項の数5(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-301560

(22)出願日 平成4年(1992)10月15日

(71)出願人 000221797

東邦化学工業株式会社

東京都中央区日本橋人形町1の2の5

(72)発明者 柳谷 正英

神奈川県横須賀市三春町 4-15-5

(72)発明者 佐々木 進

神奈川県横浜市金沢区能見台通 45-18

(54)【発明の名称】 硬質ウレタンフォームの製造方法

(57)【要約】

【目的】フロン系の発泡剤を使用しない水発泡により、優れた断熱性、物理的強度、低温・常温・高温における寸法安定性を有し、実用性のある硬質ウレタンフォームを得ることにある。

【構成】ジイソシアネート化合物とポリオールを反応させて硬質のウレタンフォームを製造するに際し、発泡剤としてフロン系の発泡剤を使用せずに、水のみを用い、触媒、整泡剤及び減粘剤の存在下に反応、発泡させることを特徴とする。

【効果】本発明による、フロン系の発泡剤を使用しない硬質ウレタンフォームは、圧縮強度、接着強度、低～高温での寸法安定性に優れ、フロンによる環境破壊問題を回避し、且つ従来フォームに劣らない物性、性能を与える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】イソシアネート基を2個以上持った有機イソシアネート化合物(以下イソシアネート化合物と称する)と、イソシアネート基と反応する活性水素を2個以上持つポリオール化合物(以下ポリオールと称する)を水、触媒、整泡剤及び常温で液状の高沸点物質(以下減粘剤と称する)の存在下に反応させて、硬質ウレタンフォームを製造する方法。

【請求項2】減粘剤の割合が、ポリオール100部(重量)に対して100~170部である請求項1記載の硬質ウレタンフォームの製造方法。

【請求項3】減粘剤がイソシアネートと反応する活性水素を有しない請求項1記載の硬質ウレタンフォームの製造方法。

【請求項4】減粘剤がフタル酸エステル、二塩基性脂肪酸エステル、正リン酸エステルで、沸点180℃以上、粘度300cps(20℃)以下の化合物の1種又は2種以上の混合物が常温で液状である請求項1記載の硬質ウレタンフォームの製造方法。

【請求項5】水の量がポリオール100部(重量)に対して6~14部である請求項1記載の硬質ウレタンフォームの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は断熱材、構造材などに使用される硬質ポリウレタンフォーム(以下ウレタンフォームという)の製造方法に関する。本発明によるウレタンフォームの製造方法は水のみを発泡剤として使用する方法(正確には、水とイソシアネート基の反応によって発生する炭酸ガスを発泡剤として利用する。)で、その場合に減粘剤を大量に使用することを特徴としている。

【0002】

【従来の技術】ウレタンフォームはイソシアネート化合物とポリオールとを触媒、整泡剤の存在下、発泡剤としてトリクロロモノフルオロメタン(以下CFC-11と称する)を使用して製造している。一部ジクロロジフルオロメタン(以下CFC-12と称する)を、又CFC-11を大部分とし、少量の水を併用して発泡剤とする場合もある。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ウレタンフォームの製造に使用している発泡剤のCFC-11は、オゾン層の破壊、地球の温暖化の原因になる物質として、例えば、CFC-12、CFC-113に代表されるクロロフルオロカーボンと共に製造することも、使用することも国際的に禁止されることが決定している。

【0004】しかしながら、ウレタンフォームは優れた断熱性と製造のし易さから、省エネルギー材料として世界的に膨大な使用量となっており、我々の日常生活にとって欠かせないものとなっている。このウレタンフォー

ムを、環境破壊のない方法で製造する方法を開発すべく、世界的規模で研究が進められており、クロロフルオロカーボンに替わる発泡剤としてハイドロクロロフルオロカーボン、例えば、 CHClF_2 (以下HCFC-22と称する)、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ (以下HCFC-141bと称する)などが推奨されているが、これらの物質もクロロフルオロカーボン類に比べると、オゾン破壊能(Ozone Depletion Potential・以下ODPと称する)や温室効果能力(Green House Potential・以下GHPと称する)はCFC-11より小さいが、同様の環境破壊物質として、やがて製造も、使用も禁止される物質である。

【0005】本発明者等は、これら発泡剤を全く使用せずにウレタンフォームを製造する方法の研究を進めてきた。その一つの方法として、水とイソシアネート基が反応して放出する炭酸ガスを発泡剤として利用する方法がある(以下水発泡という)。水発泡はは過去にも多く試みられていたが、フォームの性能上の、又使用上の問題が多く、普及していない。尚、本発明の「減粘剤」は、その使用によって多くの効果があるが、文章上の表現を簡略化するために、効果の一つをとって代表名称とした。

【0006】この水発泡で得られたウレタンフォームの最大の欠点は常温で放置すると収縮することである。収縮は長期間にわたり徐々に進行する。製造直後のフォームでは、通常行われる-20~-30℃(24~48時間)の冷却テストや、70~100℃(24~48時間)の加熱テストでは全くその現象が現れないために、評価を誤り、しばしば大きな問題を引き起こしている。この現象は、ウレタンフォームの最小単位である、独立気泡内部に封じ込められた炭酸ガスが、薄い気泡膜を通過して拡散してしまう結果、内部圧が低下して収縮すると考えられている。

【0007】又、水発泡ではフォームが脆いのも欠点である。水はイソシアネート基と反応して炭酸ガスを放出すると同時に、樹脂構成成分として分子骨格の一部となる。この水とイソシアネート基は、付加重合してカルバミン酸となり、分解して炭酸ガスを放出してアミン化合物を形成し、これが更にイソシアネート基と反応して尿素結合ができる、この尿素結合の一部は更にイソシアネート基と反応してビウレット結合へと段階的に進む。

【0008】この反応の進行が円滑に進みづらいことや、できた結合が樹脂骨格の硬質セグメントとして働くため、水発泡による場合、硬質セグメントの割合が増えて、ウレタンフォームを脆くする。この脆さはウレタンフォームの特徴である自己接着性を悪くしたり、又取扱時の型崩れを起したり、更に十分な強度が得られないといった欠点につながり、実用価値のあるウレタンフォームが得られない。

【0009】ウレタンフォーム製造の際、CFC-11は発泡剤としての役割の他に、ポリオール化合物の粘度

10

20

30

40

50

を下げる効果がある。従来の発泡設備は一般的には1,000cps(20℃)以下の粘度であることが必要で、特に吹付機は500cps(20℃)以下でなければ使用できない。現在、これらの発泡設備が普及しており、設備の変更が必要となれば莫大な費用を要することとなる。CFC-11を全く使用しない、水発泡の場合、低粘度化は重大、且つ解決困難な課題である。

【0010】低粘度化と同時に、製造上の問題として配合比の問題もある。一般的にウレタンフォームを製造する設備は、イソシアネート化合物を一方の成分とし、ポリオールと触媒、整泡剤及び発泡剤などの混合物(以下ポリオール混合物と称する)をもう一方の成分とした2液を必要な配合比で送り出し、同時に混合攪拌をする構造となっている。

【0011】大がかりな設備では、ある程度2液の配合比を変えることができる。しかし、簡易設備、特に吹付機の場合、2液を1:1の配合でしか使えない固定配合比式で、配合比1:1は現在の設備では不可欠な条件である。

【0012】吹付断熱工事を業務とする工事業者は数多く存在し、そのいずれもが小規模経営者が多く、クロロフルオロカーボンのオゾン層破壊問題のために多大な設備投資を行うことは、死活問題にもなりかねない。

【0013】本発明者等はかかる問題点を解決し、環境破壊物質の使用抑制を促すべく鋭意研究を行った結果これらの問題を全て解決するに至った。即ち、CFC-11を全く使わず、大量の水を発泡剤として使用して発泡したウレタンフォームにもかかわらず、長期間を経ても全く収縮が起らず、脆さも全くない。又、ポリオール化合物ミックス品の粘度がCFC-11を使用したときと同様、1000cps以下と低く、更に配合比はイソシアネート化合物との比を1:1.5~1.5:1の範囲内で自在に調節することができる。従って、従来の製造技術、製造設備がそのまま使用でき、製造作業者に特別な訓練を施す必要もないという驚くべき事実を発見した。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は水発泡によってウレタンフォームを製造する際に発生する多くの問題点を解決し、実用化を可能にする為の方法である。

【0015】即ち、イソシアネート基を2個以上持った有機イソシアネート化合物(以下イソシアネート化合物と称する)と、イソシアネート基と反応する活性水素を2個以上持ったポリオール化合物(以下ポリオールと称する)を、水、触媒、整泡剤及び常温で液状の高沸点粘度低下剤(以下減粘剤と称する)の存在下に反応させて、硬質ウレタンフォームを製造する方法である。

【0016】本発明はポリオール100部(重量、以下同様)に対して、水を6~14部と非常に高い比率で使用し、この際ポリオール100部に対して減粘剤100

~170部を存在させることを特徴としている。従来の技術では、水とイソシアネート基が反応して生成する尿素結合や、ビウレット結合などハードセグメントの比率が高くなるほど、ウレタンフォームが脆くなり、十分な圧縮強度や接着強度が得られなくなり、実用的なウレタンフォームは製造できない。

【0017】かかる欠点を補う方法として、低OH価のポリオール、例えばOH価20~300mgKOH/gノポリオールを使用して、樹脂骨格にソフトセグメントの導入などが試みられてきた。

【0018】しかし、かかる方法で製造したウレタンフォームは、樹脂骨格が弱くなり、その結果、常温収縮が起り、実用的でない。本発明は大量の水を使用すると同時に、OH価の高いポリオールを使用し、樹脂骨格を強固にして、発生する欠点を大量の減粘剤を使用することによって解決する方法である。

【0019】本発明で使用する減粘剤としては、フタル酸エステル、二塩基性脂肪酸エステル、正リン酸エステルであって、具体的には、フタル酸エステルとしては、ジメチル、ジェチル、ジブチル、ジヘプチル、ジオクチル、ジイソデシル、ブチルベンジルの各フタレートである。特にジェチル、ジブチル、ジヘプチル、ジオクチルの各フタレートが有効である。

【0020】脂肪酸エステル類としては、ジオクチル、ジイソブチル、ジイソデシル、ジブチルジグリコールの各アジペート及びジオクチルアゼレート、ジブチルセバケート、ジオクチルセバケート、メチルアセチルリシノレートなどである。又、正リン酸エステル類としては、トリスクロロエチル、トリブトキシエチル、トリオクチル、トリブチル、トリエチル、トリメチル、トリフェニル、トリクレジル、トリキシレニル、クレジルフェニル、オクチルジフェニル、キシレニルジフェニルの各ホスフェートが有効である。

【0021】その他トリメリット酸エステル類、グリセリンエステル類、含ハロゲン縮合リン酸エステル類、亜リン酸エステル類、ホスホン酸エステル類も使用することができるが、フォームの最終物性に与える影響は本発明の化合物及びその混合物が好ましい。

【0022】これら減粘剤は従来のウレタンフォームでも一部使用された例のある化合物もある。例えば、ポリオールとイソシアネート化合物及び発泡剤のCFC-11の相溶性を改善するために若干量のジオクチルフタレートがポリオールに混合されることがあるが、その使用量はポリオール100部に対して5~6%以下の範囲である。又、正リン酸エステル類もウレタンフォームの難燃剤として、例えば、トリス・ジクロロプロピルホスフェート、トリス・クロロエチルホスフェートなどが、ポリオール100部に対して10~20部程度混合する例はあるが、フタル酸エステル類は相溶化剤として、正リン酸エステル類は難燃化剤としてであり、本発明とは

全く目的が異なっており、又使用量も圧倒的に差がある。

【0023】従来技術ではむしろ、フタル酸エステル類や正リン酸エステル類をはじめイソシアネート基と反応しない物質、即ち樹脂骨格となり得ない混ぜ物は、ウレタンフォームの諸物性、例えば圧縮強度、低温寸法安定性、高温寸法安定性を劣化させる原因となり、その使用量は必要最小限度にとどめられていた。

【0024】本発明で使用するポリオールはOH価が380~850mg KOH/gと高いOH価を持つポリオールで、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイド、ブチレンオキサイド単独の付加重合又は共重合であるポリエーテルポリオールやポリエステルポリオールの単独又は組み合わせ混合物である。OH価の高いポリオールの組み合わせと水の併用により、樹脂骨格のハードセグメント比率を徹底的に高め、これにより発生する欠点を減粘剤でカバーし、バランスのよいウレタンフォームを製造する方法である。

【0025】本発明で利用できるイソシアネート化合物としては、芳香族系、脂肪族系、脂環族系の単独或いはこれらの混合物、更にこれら化合物の一部をあらかじめ*

使用したポリオール

ポリオールA：シュークロース系 OH価365~395mg KOH/g
(シュークロースにプロピレンオキサイドを付加重合したもの)

ポリオールB：シュークロース系 OH価435~465mg KOH/g
(同上)

ポリオールC：脂肪族アミン系 OH価365~395mg KOH/g
(エチレンジアミンにプロピレンオキサイドを付加重合したもの)

ポリオールD：同上 OH価785~835mg KOH/g
(同上)

ポリオールE：芳香族アミン系 OH価370~400mg KOH/g
(トリレンジアミンにプロピレンオキサイドを付加重合したもの)

ポリオールF：同上 OH価455~475mg KOH/g
(同上)

【0028】使用した減粘剤

減粘剤 A：ジブチルフタレート

減粘剤 B：ジオクチルフタレート

減粘剤 C：ジオクチルアジペート

減粘剤 D：トリス・クロロエチルホスヘート

減粘剤 E：トリス・オクチルホスヘート

【0029】整泡剤としてはSH-193(トーレシリコン製)、触媒としてはカオラーライザーNo. 1(N, N, N', N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン)を代表例として、又イソシアネート化合物としては、通称クルードMDIと呼ばれているポリメリックMDI(NCO % 31.0)を使用した。

【0030】

【実施例1】OH価380のポリオールA相当品40部(重量部、以下同様)、OH価480のポリオールC相当品30部、OH価385のポリオールE相当品30部

*活性水素を持った化合物と反応させたプレポリマー、又イソシアネート同志を反応させた変性物である。例えば、トリレンジイソシアネート、ポリメリックトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、トリフェニルジイソシアネート、トリス(イソシアネートフェニル)チオフォスフェート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、などの単品又は混合物、もしくはプレポリマー、変性品などである。

【0026】触媒としては、イソシアネート基と活性水素の反応を促進させる、トリエチレンジアミンに代表されるアミン化合物や有機スズ化合物などの有機金属系化合物が使用される。又、整泡剤は、シリコン系や含フッ素化合物で良好な気泡のウレタンフォームを形成する助剤で、一般的に使用されているものが使用される。

【0027】

【実施例】本発明を以下の実施例によって詳細に説明する。

(平均OH価411.5)、減粘剤A50部と減粘剤D50部、水7部、整泡剤(SH193)5部、触媒(カオラーライザーNo.1)33部を予め混合したものと、ポリメリックMDI 243部の割合で、高圧吹付け発泡設備(ミニプロブラー)を使用してワンショット方式で混合、発泡させてフォームを製造した。(ワンショット方式とは吹付け発泡を行う場合の一般的方法で、ポリメリックMDIを変性せずに使用する方法である。)

【0031】

【実施例2~8】実施例1と同様にして実施例2~8を行なった。その原料配合、フォーム物性を実施例1の結果及び比較例と共に表-1に示した。

【0032】

【比較例1~2】実施例と同様に比較例1、2を表1に示した配合で発泡し、その結果を実施例と共に表-1に示した。

表-1: 実施例、比較例の原料配合比とフォーム物性

原料配合例	表										比較例	
	1	2	3	4	5	6	7	8	例		1	2
ポリオールA (OH#380)	40	40	50	50	50	60	30	30	30	40	40	40
ポリオールB (OH#450)	30	30					40	40			30	30
ポリオールC (OH#480)			10	15	10	10					30	30
ポリオールD (OH#810)	30	30	40	35	40	30	30				30	30
ポリオールE (OH#385)												
ポリオールF (OH#465)	50	66	62									
減粘剤A				54	80	100						
減粘剤B				54	60		57	30				
減粘剤C						61	57					
減粘剤D												
減粘剤E	50	66	40	7	9	11	7	65			7	9
水	7	9	5	5	5	5	5	5			5	5
発泡剤(SH-193)	33	33	33	33	33	33	33	33			33	33
触媒(加-サイチ-No.1)	245	279	247	253	292	310	259	259			145	147
合計	(411.5)	(411.5)	(425)	(446)	(457)	(448.5)	(455.5)	(466.5)			(215)	(246)
(原料の平均OH価)	243	279	247	253	292	310	259	259			243	279
ポリメリックMDI	44.2	35.6	42.6	45.6	34.8	33.2	44.8	43.6			42.8	36.2
フォーム密度 Kg/cm ³	2.5	2.0	2.3	2.4	1.9	1.8	2.3	2.4			1.2	1.1
圧縮強度 ↑ ↓ Kg/cm ²	2.3	2.1	2.1	2.1	2.0	1.9	2.2	2.1			0.5	0.3
接着強度 ↑ ↓ Kg/cm ²	-0.2	-0.3	-0.2	-0.3	-0.5	-0.6	-0.3	-0.4			-0.3	-0.5
低温寸法安定性 ↑ ↓ %												
(-30℃×48Hrs) ↑ ↓ %	-0.5	-0.6	-0.4	-0.5	-0.6	-1.2	-0.2	-0.6			-3.8	-5.6
高温寸法安定性 ↑ ↓ %												
(70℃×48Hrs) ↑ ↓ %	-0.3	-0.4	-0.3	-0.4	-0.5	-0.6	-0.2	-0.4			-21.0	-20.2
常温寸法安定性 ↑ ↓ %												
(室温×3ヶ月) ↑ ↓ %												
フォーム脆さ(指標)	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし			なし	脆い

(注) 接着強度 : フォームとコンクリート平板との接着強度
 ↑ ↓ : フォームの立上り方向と平行方向の強度
 ↑ ↓ : フォームの立上り方向と直角方向の寸法安定性

【0034】表-1に見られるように本発明によるウレタンフォームは、特に高温における寸法安定性とフォームの脆さが従来法によるフォームに比べ、著しく改善されている。

【0035】

【発明の効果】実施例に見られるように、地球温暖化、オゾン層破壊等の原因となるクロロフルオロカーボンや

ハイドロクロロフルオロカーボン、その他の低沸点の溶剤を全く使用せず、水のみを発泡剤として使用する本発明のウレタンフォームの製造方法は、環境破壊や汚染がなく、又水のみを発泡剤とする場合の欠点を全て解決し、従来の発泡技術、発泡設備をそのまま使用できる方法である。従って、本発明の方法が普及する事によって環境破壊や汚染を抑制する事ができる。

【手続補正書】

【提出日】平成 4 年 1 2 月 1 5 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正内容】

硬質ポリウレタンフォームの製造方法